

加拿大阿尔伯特省
油砂技术研究管理局 (AOSTRA)
重质油、油砂技术研究资料

AOSTRA—大学研究报告

译文汇编(二)

重质油热力学、动力学、轻质化及物性测定



新华书店

PDG

一九九一年



49327

加拿大阿尔伯特省
油砂技术研究管理局 (AOSTRA)
重质油、油砂技术研究资料

AOSTRA—大学研究报告 译文汇编(二)

重质油热力学、动力学、轻质化及物性测定

主 编 李奉孝 王鸿勋

副主编 赵兰玉



石油0104999



200418976



石油大学外事办公室 编译

一九九一年

内 容 提 要

本译文集是根据加拿大阿尔伯特省油砂技术研究管理局(AOSTR-A)提供的加拿大几所大学在油砂、重质油技术开发方面所进行的研究报告和论文翻译的。全书收集了有关油砂、重质油、沥青化学、热力学、动力学以及重质油轻质化和物性测定等基础研究方面的研究报告和学术论文共34篇,这些内容从一个侧面反映了国外在重质油及沥青领域内的研究动向和水平,具有理论意义和实际参考价值。

本译文分册出版,第一分册是沥青化学,第二分册是沥青、重质油热力学、轻质化等文章。有关重质油开发及勘探方面的研究报告及论文将编入以后分册陆续出版。

本书适合国内从事稠油勘探、开发、运输、加工等部门科技人员参考,也可供石油高校师生阅读。

0040/13

编者前言

根据中国石油天然气总公司外事司同加拿大阿尔伯特省油砂技术管理局(AOSTRA)签定的科技合作协定,该局已向我方提供有关油砂、沥青、重质油开发和加工方面的AOSTRA-大学研究报告及论文,第一批资料共56篇,内容可分三类:地质类、开发类和加工类。现将其中一部分资料整理编译出版供我国读者参考。

加拿大阿尔伯特省油砂技术管理局是1974年成立的从事油砂矿、沥青和重质油开发的专门机构,自成立之日起便致力于推进和支持当地资源的开发技术研究工作。主要任务是使当地资源得到有效地合理地利用。阿尔伯特省是加拿大四大省份之一,是重点能源省。拥有丰富的油砂、沥青矿资源。境内油砂矿埋藏面积达60000平方公里,三个矿区的沥青矿储量估计达2660亿立方米,天然石油和天然气储量也很可观,天然石油主要是重质石油。1985年用油砂矿提炼生产的人造石油产量占全国原油产量的13.6%。这些成绩的取得同AOSTRA的技术组织和指导工作是分不开的。AOSTRA通过经济赞助方式正与18所大学进行科技协作,并组织80多位专家从事油砂地下开采和重质油、沥青轻质化新技术开发工作和基础理论研究工作。在10多年的工作中已取得不少成绩和经验,并且在国际上被公认为在油砂开采技术研究方面居领先地位。译载在本书中的文章主要是AOSTRA近几年内通过大学研究项目在基础研究方面的成果,这些文章可以代表当前国际上的研究水平,多数研究报告属于AOSTRA专有,尚未公开发表的研究结果。

预计我国1990年生产的原油中重质原油(稠油)总产量将达到800万吨以上,其产量今后还会不断增加,合理开发利用这部分资源是摆在我国石油战线上科技人员面前的迫切任务。为此,吸收国外经验,掌握必要的科技信息,对促进我国稠油开采和加工技术的进步,加快石油工业发展步伐是很有好处的。编者相信,这些国外资料的编译出版,对于了解国外在油砂、重质油开采加工方面的技术水平、研究方向、研究成果将有所帮助,以便我们在制定计划、确定方向工作中少走弯路。

本资料的编辑出版工作是动员石油大学全校各方力量共同完成的。由于时间短促,缺乏编辑这类资料的经验,又缺乏对国内情况的调查研究,无论在编排方式或内容以及译文质量方面都不能满足广大读者的多种要求,诚恳希望读者提出宝贵意见和建议,以便在今后编译工作中改进。

在编译工作中得到石油大学黄醒汉、尚作源、张铁林、钱家麟、赵永丰、严大凡、汤渭龙、林世雄、梁文杰、苏贻勋、贾宽和各位教授的帮助和指导。

编者 1989.12

目 录

重质油、油砂热力学和动力学

Athabasca 沥青氧化的动力学和力能学气体的溶解度及乳化液的性质	1
水蒸气对Athabasca 沥青氧化动力学的影响	4
用气液色谱测定气体和蒸气在 Alberta 沥青中的热力学性质	14
气体在沥青中的偏摩尔体积和溶解度	27
水-气体-沥青混合物的热力学性状	35
二氧化碳在水和沥青之间的亚饱和平衡分布	46
$\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-NaCl}$ -沥青体系的相平衡预测	57
油藏条件下二氧化碳在油和盐水的相间分布	66
水-沥青混合物的热力学性状	77
沥青和重质油的连续热力学	97
高温环境中油砂块传质的研究	134

重质油轻质化

缓和加氢裂化催化剂	139
沥青轻质化	144
超强酸催化加氢裂化使 Alberta 重质油轻质化	217
Alberta 重质油超高温热解反应动力学的测定	234
氢原子与乙硫醇的光化分解反应	241

重质油物性测定

氯仿+三乙基胺混合物的粘度(按A、B、AB三组分分析)	253
Cold Lake 沥青馏分油的粘度	259
通过处理沥青质来降低重质油和沥青的粘度	267
沥青馏分油混合液的粘度	279

新技术应用

微波诱导催化过程的探索性应用	287
----------------	-----

Athabasca沥青氧化的动力学和力能学 气体的溶解度及乳化液的性质

L.G. Hepler

Alberta 大学, 化工系

贾宽和 译

李奉孝 审

内 容 提 要

在最近的六个月内我们主要的工作是集中研究Athabasca沥青湿式燃烧的动力学和力能学(energetics)。这一研究工作主要是Andy Hakin和Leslie Barta完成的,这方面的报告主要由他们负责撰写。

Yuming Xu继续进行气体和蒸汽在沥青中的溶解度的研究工作。在主要由Yuming撰写的附件中总结了若干种气体和蒸汽在两种沥青中若干个温度下的实验结果(有些在六个月以前已报告过)以及利用这些实验结果进行热力学计算新近得出的结论,并对其中的某些结论作出了探索性的解释。

John Smith测定了气体在一些液体中的容积性质(Volumetric Properties),其中包括在沥青+溶剂物质中的性质。在这份材料里报道了他的实验结果和一些计算结果,并讨论了容积性质同压力对溶解度的影响之间的关系。

最近进行的对某些沥青体系界面性质的测定已得到有意义的和可能有用的结果。我们仍在进行计算和研究这些结果,并准备在1989年年中第611号研究项目的最终报告中加以介绍。

第一部分 沥青氧化的动力学与力能学 (与地下燃烧相关)

我们设计并建立的,旨在研究沥青在150~325°C范围内氧化(燃烧)动力学(速度)和力能学的装置,已分别在以前给AOSTRA的报告中和题为“测定多孔介质中沥青氧化速度的量热法”论文中作了介绍(该文由Zhang、Barta和Hepler撰写,发表在AOSTRA Journal of Research第三期(1987年)第249~258页)。干法燃烧的实验结果也已经向AOSTRA作了报告,这方面的材料已经在《能量与燃烧》杂志(J.ENERGY & FUEL)1988年第2期第309~316页发表,作者是Barta和Hepler。在给AOSTRA的报告和上述文章中都含有“低温”干法氧化燃烧过程的数学模型与化学模型。

1987年后期,我们开始改造原有的设备,以适于水蒸汽同空气或氧气混合,进行湿法氧化过程的研究。湿法氧化过程与地下燃烧的真实情况更能直接联系。1988年上半年,我们的

工作是继续集中在改造和标定设备并进行一些考察性的测定, 所得的结果已在1988年年中向AOSTRA作了报告。从那时以后我们(主要是Andy Hakin) 一直对湿法氧化作进一步的测定, 见附件A。这里我要强调的是, 目前所作的解释(说是合理猜想可能更合适)完全是尝试性的。不过, 这对我们规划以后的实验尝试将是一个有用的指导。进一步的实验现在正在进行, 而且几乎可以肯定, 所得的结果将迫使我们修正我们(主要是Andy) 现在的解释。

我们下一步目标是结合我们的实验结果和计算结果得出湿法燃烧的数学模型和化学模型, 就像对于干法燃烧所作的并已报告的那样。

1988年夏天, 大学助教Paula Wood帮助我们作了动力学的测定, 并且基本上是他独自完成了部分氧化的沥青粘度的测定。根据其他人早期工作可以想像, 部分氧化的沥青粘度将不同于“天燃的”或未氧化的沥青, Paula的工作证实了这一设想。同样可以设想, 部分氧化的沥青的表面与界面性质也不同于未氧化的沥青, 最近测定的结果与这种设想相符。所以我们仍在对部分氧化的沥青的性质进行研究, 并将在1989年下半年提交的最终报告中详细介绍这部分内容。

第二部分 气体和蒸汽在沥青中的溶解度 和气体在沥青中的容积性质

前面的报告中已谈到, 我们已经测定了气体在沥青+溶剂的混合物中的溶解度。这些测定的结果有直接意义, 并已用作计算气体在未稀释的沥青中溶解度的基础。虽然这些测定结果和计算在许多方面看来是很好的, 但为慎重起见, 对于用这些实验数据来计算气体在“纯”沥青中溶解度的可靠性须持怀疑态度。

基于上述考虑, 我们决定开展用气-液色谱(GLC)测定气体在“纯”(未稀释的)沥青中溶解度的适用性的研究。我们进行这种测定的另一原因是为蒸汽(例如气态石脑油和二氯甲烷)在沥青中的溶解度有重要意义, 而且不可能用原来测溶解度的设备测定这些物质的溶解度。有关这些蒸汽在沥青中溶解度的知识, 对各种使用溶剂的生产过程(有的用于开采出的油砂, 有的用于使用水蒸气的地下过程)是非常重要的。还需要认识到, 蒸汽的溶解度正是表示溶质分压的另一种方法。而这种分压对于从生产的沥青中回收有价值的溶剂的回收过程的设计和评价是必需的。

研究生Yuming Xu进行了许多GLC测定, 获得若干个温度下气体和蒸汽在沥青中溶解度的亨利系数。他的实验结果大部分包括在1988年7月的第611号项目的进展报告中。此后, 他又作了一些测定, 并作了许多热力学计算, 这些工作在主要由他撰写的附件B中作了介绍。拿这一报告与他早前的报告(1988年7月)相比表明, 他写得更好了。我愿意再说一点, 他的研究工作(气体溶解度和热力学, 再加上其它刚刚开始的某些工作)进行得很好, 所以我希望他在1990年上半年完成他的博士论文。我认为他的基础知识, 包括化学工程学士和物理化学博士, 为他想从事工业研究作了很好的准备。

研究气体和蒸汽在液体中的溶解度, 一般是从亨利定律开始。亨利定律可用气体的压力(p_g)和溶解气体的摩尔分数(x_g)按下式表示

$$p_g = k_H x_g \quad (1)$$

或者用气体的逸度 f_g 表示:

$$f_2 = k_H x_2 \quad (2)$$

式中 k_H —亨利系数。

在压力很低，相应地 x_2 也低时，式(1)和式(2)是准确的。二者是等价的。在高压和 x_2 较大时常用 krichevsky-Kasunovsky 方程：

$$\ln\left(\frac{f_2}{x_2}\right) = \ln k_H + \bar{v}_2^g (p - p_i^s) / RT \quad (3)$$

式中 $\bar{v}_2^g$ —溶液中气体的偏摩尔体积；

p —总压；

p_i^s —溶剂在温度 T 时的饱和蒸气压。

p_i^s 与 p 相比常常可忽略不计，因此可从式(3)中略去。

因为式(3)被广泛应用，（见Ottawa大学 Lu博士发表的文章），我对直接测定溶解气体的偏克分子体积很感兴趣，目的是将直接测定的结果同根据式(3)的计算值相比较。作 $\ln\left(\frac{f_2}{x_2}\right)_{vp}$ 图，直线的斜率就是计算值。研究生 John Smith 和访问教授 G. A. Bottomley 和我一起设计并建造了一套新装置以进行这种测定。之后，我们（主要是 John）利用这套装置进行了各种测定，接着进行了计算，这些工作都写在附件C中。

我们下面要作的工作是，把我们测得的溶解度（早前测得的在沥青+溶剂中的溶解度；后来用气-液色谱测定的结果；偏摩尔体积和以前的研究结果（Fu和Puttagunta Svrcek和 Mehrotra, Robinson Lu等）进行详细认真地对比。Yuming Xu 刚开始这项工作。比较的结果将向AOSTRA报告，并将包含在明年他的博士论文中。

最后，我要指出，我们得出的用表观偏摩尔体积表示的容积性质是直接与（沥青+溶解气体）的“膨胀系数”（Swelling factors）关联的，我们还没有去找其中的联系，不过我们要这样做。

水蒸气对 Athabasca 沥青氧化动力学的影响

Andrew W. Hakin, Leslie Barta,

L. G. Hepler

贾宽和 译

李奉孝 审

引 言

前推式 (Forward) 地下燃烧分为两类: 前推式“干法”燃烧和前推式“湿法”燃烧[1-4]。

在干式地下燃烧过程中, 空气通入矿层, 在油砂中一经引燃, 就有一个燃烧锋穿过矿层。油在燃烧锋的前面移动因而采出油。一般认为, 油的移动是由于许多过程而产生的, 其中包括轻馏分的蒸馏、热膨胀、由于温度升高而使粘度降低、乳化液的形成, 以及二氧化碳的溶解等。向前移动的速度与燃烧锋在矿层中前进的速度直接相关。而燃烧锋前进的速度又取决于“燃料”的数量。这里所说的“燃料”是指在移动的锋面过去之后遗留在矿层里的重质残留烃类。这些“燃料”被注入的氧气氧化或烧掉。对于干法前推式燃烧过程的研究表明, 这种方法的主要缺点是燃烧锋通过矿层时, 燃烧油和“燃料”所放出的大量热量留在燃烧锋的后面。为了提高效率, 应该把这些热量引到燃烧锋的前面, 以助于油的移动。

湿法地下燃烧就是试图弥补干法地下燃烧的这一缺陷。在湿法中, 引燃以后, 将空气和水注入矿层, 由于水的比热比空气大得多, 而且还有蒸发潜热, 因此水能在燃烧区吸收大量热量。水以蒸汽的形式在燃烧锋的前面移动, 并将大部热量带到前面, 因之有助于油的采收。这一技术的主要优点是其操作费用可能比干法燃烧低, 这是因为由于湿法传热效率较高, 采收同体积油所需要压缩的空气比干法少。

在以前的研究中[6~8] 我们集中研究了干法地下燃烧过程的动力学, 并且得出了用温度和供氧的压力来描述的初始放热速度方程。根据这一方程和化学分析的结果, 我们确定在干法燃烧过程中有两类主要反应: (1) 低温氧化过程, “燃料”就是在这过程中形成的; (2) 较高温度的反应, 同一般的燃烧相似, 在这一过程中主要产生二氧化碳和水蒸气。

本报告的研究中心是湿法地下燃烧过程, 我们的目标是得出湿法燃烧过程初始放热速度方程, 其形式与以前报告的干法燃烧过程相似。可以用这种方程对比两种(湿法和干法)前推式地下燃烧的区别。因此, 抱着这样的目的, 我们汇报湿法氧化过程的初始放热速度。这些测定是用自制的无液量热计 (aneroid Calorimeter) 在一定温度、氧气压力和水蒸气压力范围内进行的, 氧化后残留焦炭的化学分析结果也包括在报告之中。

实验方法

用自制的无液量热计[6]测定了改建后的Athabasca油砂“湿”式氧化的初始放热速度。

油砂是用60/80目酸洗过的 Chromosorb W 色谱载体和适量沥青制备的。操作方法以前简要地介绍过[6]。每一个量热样品的重量大约是0.81克,并有一个沥青加料系数 (loading factor) 12.22%。加料系数用灰化 (ashing) 法测定。在计算中,我们对测量样品的沥青加料系数进行了校正,即对在量热计升至预定实验温度过程中蒸发掉的挥发物的数量进行校正。

为了作湿法氧化实验,在气路中氧气源和量热计入口之间加一饱和器,饱和器内放二次蒸馏过的蒸馏水。这就是说,进入量热计的氧气先要鼓泡通过饱和器。饱和器的温度用一个加热套和自耦变压器控制,因此产生的水蒸气压力可以知道。从饱和器到量热计的气路用电热带包缠着,温度可以加到高于饱和器的温度,以防止冷凝。氧的压力由总压减水蒸气压力而得出,水蒸气压力就是饱和器内温度下的饱和蒸气压。

为了防止腐蚀,在干法燃烧中用的装样品的铝制燃烧管[6~8]改用316不锈钢管,其外径与原来的铝管相同。不锈钢管的管壁比铝管稍薄,以利于传热。所作的几次干法燃烧实验证明,改变管子并不影响初始放热速度和产生的总热量。

湿法氧化实验是在近于等温下(由于反应产生的温度的变化小于 1.2°C)进行的。实验温度为225、250、285和 325°C ,氧的压力范围是114~380kPa。大多数实验水蒸气压力为15kPa左右。不过,在 250°C 下作的一系列实验,外加的氧和水蒸气的总压为120kPa左右,其中水蒸气压力为8~33kPa,水蒸气压力的变化是通过改变饱和器内水的温度而达到的。通过量热器的气体流量维持在13ml/min。

初始氧化速度的计算采用参考文献[7]中的方法。简单地说,这一技术的基础就是用电法标定三个量热常数,这些量热常数是实验装置在一定的实验条件所特有的。标定温度线 (Calibration thermogram) 也用来测定量热实验的准确温度,这一温度是根据标定温度线的形状和放在量热器测温元件中的铂电阻温度计两端的电压和电流计算得出。用标定常数来解释测试样品氧化的温度线,并计算在给定实验条件下的初始放热速度。

氧化试样在氮气流中冷却以后,残留在试样中的焦炭量用灰化的方法测定。灰化是将氧化过的油砂放在预先称重的坩埚里在马弗炉里加热至约 800°C ,并恒温八小时,以保证把油砂中残留的沥青烧掉。然后将样品冷却并重新称重。残留焦炭量的计算要对色谱担体的重量损失以及沥青灰进行校正,这些校正系数由一系列空白实验计算得出。残留焦炭中的碳、氢、氮和硫含量用微量分析测定。氧含量由减量法计算。

实验结果

改建后的 Athabasca 油砂湿法燃烧的初始速度列于表1,实验的温度范围为 $225\sim 325^{\circ}\text{C}$ 氧压为112~378kPa,水蒸气压为8~33kPa,在相同温度和氧压下相应的干法燃烧的初始氧化速度列于括弧内。

在 225°C 和 325°C 时湿法氧化的初始放热速度都比干法慢。干法氧化初始放热速度的这一情况在 325°C 的实验里表现的尤其明显。在 225 到 325°C 中间温度范围内湿法氧化的初始速度比干法快。

图1中画出了 250°C 下一定范围氧压和水蒸气压力时湿法的初始放热速度以及在相同温度和氧压下的干法初始放热速度。此图清楚地表明,在 250°C 时水蒸气能加快燃烧过程。

在 250°C 、 285°C 和 325°C 下氧化过的沥青的元素组成列于表2。在表2中还列入了未经氧化的沥青以及色谱载体材料的元素分析,以资对比。正如干法氧化实验所预料的,在湿法

表1 不同温度、氧压及水蒸气分压下湿法氧化的初始速度^{a)}

实验序号	$p(\text{O}_2)$ kPa	$p(\text{H}_2\text{O})$ kPa	温 度 ℃	初始放热速度 W/g 沥青
1	117.0	13.6	225	1.0(1.5)
2	198.2	12.3	225	1.2(1.9)
3	197.4	13.1	225	1.3(1.9)
4	197.4	13.1	225	1.7(1.9)
5	368.4	13.6	225	2.8(2.8)
6	179.3	32.8	251.8	8.3(4.3)
7	180.7	31.2	251.2	8.0(4.2)
8	185.9	25.2	247.5	7.8(3.8)
9	186.2	25.9	248.2	7.6(3.9)
10	196.3	15.7	248.2	6.6(4.0)
11	197.7	16.7	250.1	6.2(4.3)
12	203.5	8.8	248.6	5.0(4.2)
13	203.0	8.2	248.3	5.8(4.1)
14	114.4	15.6	249.9	3.6(3.2)
15	112.2	16.5	248.6	3.9(3.0)
16	376.4	15.9	249.1	11.0(6.0)
17	113.0	15.15	286.0	12.8(11.1)
18	113.9	15.0	284.3	14.2(10.8)
19	198.9	15.0	283.0	19.1(14.6)
20	198.0	16.5	283.8	21.3(15.1)
21	381.2	14.7	284.8	25.4(24.3)
22	377.5	15.9	283.9	26.2(23.1)
23	108.5	16.7	325.6	40.7(b)
24	193.3	17.3	326.3	113.0(b)

a. 所有量热样品都是 12.2% 的沥青和 87.8% 的二氧化硅载体, 括号中的数字是按式 (10) 计算的干法的初始速度。

b. 在 325℃ 时不能用式 (10) 计算干法氧化的初始放热速度, 但在 315℃ 及相同氧²压力时干法氧化的初始放热速度的计算值对第 23 和 24 号实验分别为 60.6 和 119.0 W/g 沥青。

氧化开始时含于沥青中的硫将在更高的实验温度下全部被氧化成挥发物而被除去。在 250℃ 时仍有少量硫留在氧化的样品中。干法氧化样品的微量元素分析表明[7], 硫在 155~225℃ 全部被除去。很明显, 在所有的温度下, 氢先燃烧 (氢的脱除), 这一点与以前关于湿法氧化的研究相一致[1]。

250℃ 的焦炭重量百分组成对我们认识水蒸气在这个温度下的作用提供了线索。随着水蒸气压力的提高 (但总压不变, 焦炭中碳和氢的百分数), 湿法燃烧要比同样温度下干法燃烧所得的低。水蒸气似乎也有助于硫的汽提。可以想象, 提高水蒸气压力, 在明显提高焦炭燃烧的同时残留焦炭中氧的百分数也提高。

在相应于 285℃ 的饱和水蒸气压力下, 随着氧压的升高, 开始时残余焦炭中碳和氢的重量百分数不断增加, 达到最大值后开始下降。这种情况和在这个温度下 W、过程中放热的初始速度的情况十分相似 (见分析部分)。

250℃ 下所得焦炭里的 H/C 摩尔比的情况难于解释, 不过一般可以看出, H/C 摩尔比随水蒸气压力的提高而降低; 而且开始时随着氧压的升高而下降, 在 285℃ 时则随着氧压的升

表2 225、285和325℃时湿法氧化生成的焦炭组成, 重量%

p(O ₂) (kPa)	p(H ₂ O) (kPa)	重 量 分 数, %					分子比 H/C
		%C	%H ₂	%N	%S	%O ^(a)	
二氧化硅载体							
样品 ^(b)		0.21	0.04	0.19	0.27		
250℃		81.36	8.85	痕量	6.01	3.78	1.31
180.0 ^(c)	32.0	40.95	0.89	—	—	57.29	0.26
186.0 ^(d)	25.6	40.48	0.67	—	—	58.79	0.21
197.0 ^(e)	16.2	42.46	0.91	—	0.44	56.19	0.26
203.2 ^(f)	8.5	44.55	1.28	—	2.85	51.33	0.35
211.4 ^(m)	—	46.23	1.28	—	3.34	49.16	0.33
113.6 ^(g)	16.1	56.44	3.37	—	3.54	36.66	0.72
376.4 ^(h)	15.9	61.27	2.57	—	0.15	36.01	0.50
285℃							
212.0 ^(m)	—	51.4	3.0	—	—	45.63	0.69
113.5 ⁽ⁱ⁾	15.1	35.0	0.3	—	—	64.7	0.10
198.4 ^(j)	15.8	51.5	2.0	—	—	46.3	0.46
379.3 ^(k)	15.3	40.0	1.5	—	—	58.5	0.45
325℃ ^(l)							
108.5	16.7	—	—	—	—	—	—
193.3	17.3	—	—	—	—	—	—

注: (a)氧的重量百分数由减量法计算; (b)未经氧化的焦炭样品; (c)实验6和7的平均结果; (d)实验8和9的平均结果; (e)实验10和11的平均结果; (f)实验12和13的平均结果; (g)实验14和15的平均结果; (h)实验16的结果; (i)实验17和18的平均结果; (j)实验19和20的平均结果; (k)实验21和22的平均结果; (l)375℃湿法氧化时样品全部燃尽; (m)单独进行的干法氧化研究结果。

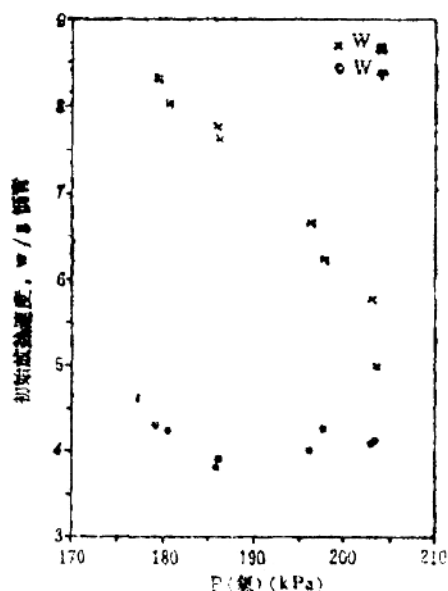


图1 湿法燃烧和干法燃烧初始放热速度与氧分压的关系(湿法燃烧的初始放热速度是在总压不变, 改变水蒸气分压下得到的, 干法燃烧初始放热速度由式(10)计算。

高而升高。325℃时在湿法燃烧过程中实验样品全部被氧化。经湿法氧化过的样品中的氧的重量百分数随温度升高而增加。这一结果同我们所作的干法氧化结果，同 Moschopedis 和 Speight [9]，以及其他人的 [10~13] 的工作是一致的。

表3 Athabasca 沥青 250、285 和 325℃ 湿法氧化时的残留焦炭和可利用碳的转化率

加热后的加料系数, (a) %		氧化后的加料系数, %	残留焦炭 g/g 可利用沥青	$C_o \times (s)^{(m)}$ %
250℃	6.76 ^(c)	3.86	0.40	19.89
	6.76 ^(d)	4.21	0.49	20.74
	6.76 ^(e)	4.69	0.46	26.54
	6.76 ^(f)	4.92	0.52	28.34
	6.76 ^(m)	5.18	0.45	25.87
	6.76 ^(k)	4.05	0.58	40.04
	6.76 ^(h)	3.39	0.38	28.39
285℃	6.06 ^(m)	2.29	0.30	19.08
	6.06 ⁽ⁱ⁾	1.20	0.17	7.37
	6.06 ^(j)	1.67	0.24	15.17
	6.06 ^(k)	1.28	0.20	9.50
325℃ ⁽¹⁾	5.43	0.00	0.00	0.00
	5.43	0.00	0.00	0.00

注: (a) 由文献[8]中式 (22) 计算得出。

(m) 残留焦炭 $\times$ (焦中C%/未氧化的油砂中C%)。

角注 (e) 到 (m) 见表 2。

表 3 中列出不同温度下量热用试样氧化前和氧化后的加料系数，同时列出残余焦炭的量以及以氧化沥青 (Oxygenated bitumen) 的形式残留碳 $C_o \times (s)$ 的计算量。在 250℃ 和 285℃ 下水蒸气都能降低氧化后的加料系数，残余焦炭量以及留在氧化沥青中的碳的百分数。在 250℃ 时提高系统内水蒸气压力使后者降低的程度比在 285℃ 时大三倍。

数 据 分 析

从 225℃ 湿法氧化初始速度的数据可看出，这一过程比在相同温度下干法氧化慢，可以用方程 (1) 表示：

$$W_{wet} = W_{dry} - W_d \quad (1)$$

式中 W_{dry} —干法氧化过程的初始放热速度；

W_{wet} —湿法氧化过程的初始放热速度；

W_d —某些用水强化的蒸馏过程的初始放热速度。

蒸馏过程的初始放热速度，可利用我们实验得到的湿法氧化和干法氧化的初始放热速度，按式 (1) 计算，假定蒸馏过程遵守下式

$$\text{速度} = W_d = k_d [p_{(H_2O)} / p_{(total)}]^{x_d} \quad (2)$$

式中 k_d —蒸馏过程的速度常数;

p_{H_2O} —系统内的水蒸气压力;

$p_{(tot)}=p_{O_2}+p_{H_2O}$ —是系统总压外加氧压+大气压+水蒸气压力;

x_d —是对总压的反应级数。

对速度式取自然对数得式 (3):

$$\ln W_d = \ln k_d + x_d \ln [p_{(H_2O)} / p_{(tot)}] \quad (3)$$

对计算出的初始放热速度用最小二乘法用式 (3) 拟合, 计算出蒸馏过程初始放热速度的 $\ln k_d$ 和 x_d 的值分别为 9.2 ± 0.2 和 1.4 ± 0.1 。

把氧化的数据范围扩大到 250°C 和 285°C , 发现式 (1) 表示的模型是不适当的。主要的缺陷是该模型不能模拟在 250°C 和 285°C 时湿法氧化初始放热速度比干法快这一事实。显然, 湿法氧化过程的初始放热速度的表达式要比原来想象的蒸馏模型复杂。从这一点出发, 在湿法氧化过程的速度表达式中引入了氧压和水蒸气压力两项。

$$\text{速度} = W_{wet} = k_{wet} [p_{(O_2)}]^x [p_{(H_2O)}]^y \quad (4)$$

式中 k_{wet} —湿法氧化过程的速度常数;

$p_{(O_2)}$ —系统中的氧压 (外加氧压+大气压);

x 和 y —对氧压和水蒸气压力的反应级数。

式 (4) 取自然对数得式 (5)

$$\ln W_{wet} = \ln k_{wet} + x \ln [p_{(O_2)}] + y \ln [p_{(H_2O)}] \quad (5)$$

研究发现, 湿法氧化的初始放热速度与温度有关。为了使数据拟合得更好, 式 (5) 中还应加入与温度有关的项。用式 (6) 比较满意, 同实验结果的最大偏差只有 2.6%。该式的形式与干法氧化的方程式相似。式 (6) 中参数 “b” 的统计显著性 (Statistical significances) 在 95% 的置信限下进行了一系列方差 F 检验。

$$\ln W_{wet} = b_0 + b_1 T + b_2 \ln p_{(O_2)} + b_3 \ln p_{(O_2)} / (600 - T) + b_4 \ln p_{(H_2O)} \quad (6)$$

将式 (5) 和式 (6) 进行对比, 得出下列参数:

$$\ln k_{wet} = b_0 + b_1 T \quad (7)$$

$$x = b_2 + b_3 / (600 - T) \quad (8)$$

$$y = b_4 \quad (9)$$

研究发现 k_{wet} 和 x 与温度有关, 而 y 却与温度无关。用最小二乘法计算的式 (6)~式 (9) 中参数 “b” 的计算值列于表 4, 在表 4 中同时列入了这些计算值的标准误差和拟合的标准偏差 (Standard deviation)。拟合残差 (residuals) 示于图 2, 该图为湿法氧化放热速度的实验值与计算值的对应图。实线通过坐标原点, 这说明式 (6) 与数据的相关系数为 1。

让我们回到我们开始时的设想, 就是说湿法氧化的初始放热速度可以看作是干法氧化的初始放热速度减去蒸馏过程的初始放热速度 W_d 。如果我们不把湿法和干法放热速度的差别说成是由于蒸馏, 而把这种差别用 W_x 来表示, 那么结合式 (6) 和式 (10) 可以得到一个速度表达式来表示 W_x 过程的初始放热速度。

表4 参数 b 的最小二乘法计算值

参 数	计 算 值	士 标 准 误 差
b_0	-38.06559	2.58
b_1	7.90036×10^{-2}	4.85×10^{-3}
b_2	1.26238	9.18×10^{-2}
b_3	-30.36878	3.66
b_4	0.35175	7.50×10^{-2}

拟合的标准偏差=0.10921

注: 计算条件, 温度为225~285℃, 氧气压力为112~382kPa, 水蒸气压力为8~331Pa.

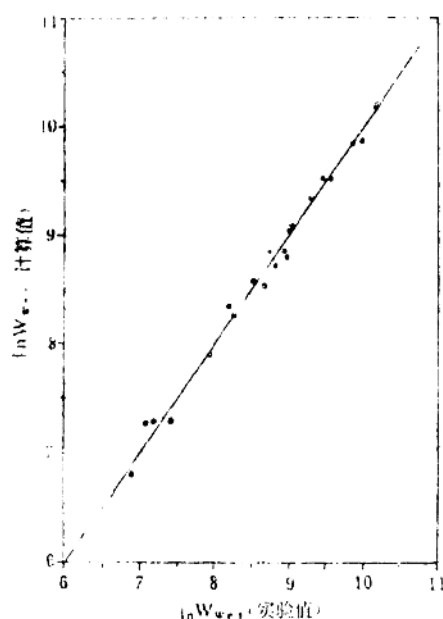
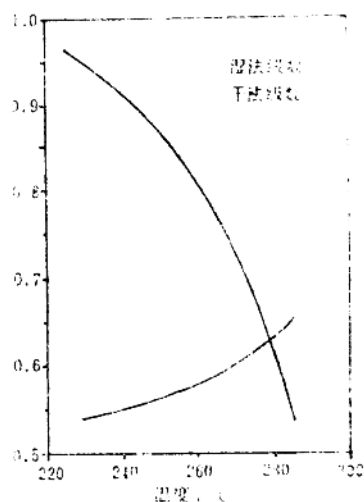


图2 湿法燃烧初始放热速度实验值与式(6)计算值的对比

图3 湿法燃烧和干法燃烧对氧的反应级数与温度的关系, 湿法和干法的反应级数分别用式(8)和式(10)中的 a_3 和 a_4 计算

$$\ln W_{dry} = a_0 + a_1 T + a_2 / (595 - T)^2 + a_3 \ln p_{(O_2)} + a_4 \ln p_{(O_2)} / (600 - T) \quad (10)$$

但是

$$W_x = W_{dry} - W_{wet} \quad (11)$$

所以

$$\begin{aligned} \ln W_x = & (a_0 - b_0) + (a_1 - b_1) T + a_2 / (595 - T)^2 \\ & + (a_3 - b_3) \ln p_{(O_2)} + [(a_4 - b_4) / (600 - T)] \ln p_{(O_2)} \\ & - b_4 \ln p_{(H_2O)} \end{aligned} \quad (12)$$

从式(12)可得出下面动力学参数:

$$\ln k_x = (a_0 - b_0) + (a_1 - b_1) T + a_2 / (595 - T)^2 \quad (13)$$

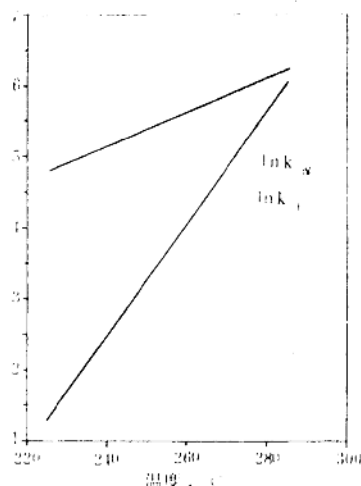


图4 湿法燃烧和干法燃烧速度常数的自然对数与温度的关系
(湿法和干法的速度常数分别用式(7)
和式(10)中的 a_0 和 a_1 计算)

$$x_a = (a_3 - b_2) + [(a_4 - b_3)/(600 - T)] \quad (14)$$

$$x_b = b_4 \quad (15)$$

在式(13)~(15)中, $\ln k_x$ 是 x 过程的速度常数的对数; x_a 是对氧气压力的反应级数; x_b 是对水蒸气压力的反应级数。式(13)~(15)中的参数列于表5中。

W_x 的计算值与实验值(即 $W_{dry} - W_{wet}$)之间的误差很大,这是因为 W_x 的实验值很小,因此两个大的计算值 W_{wet} 和 W_{dry} 的微小误差对 W_x 过程的放热速度的计算值便会造成很大误差。不过对 W_x 过程得出的速度表达式的一般形式仍是可以接受的。

把数据扩大到325℃下的湿法氧化实验结果表明,式(6)不再能准确地模拟全部数据。开始曾设想,在式(7)中再加一个与温度有关的项,以改善这个模型。但是,在95%置信度下作方差F检验表明,这个温度项从统计上看并不重要。实际上采用下式就能很好的描述所有数据。

$$\ln W_{wet} = C_0 + C_1 T + C_2 \ln p_{(O_2)} + C_3 \ln p_{(H_2O)} \quad (16)$$

表5 式(13)(14)和(15)中参数的最小二乘法计算值

参 数	计 算 值
$a_0 - b_0$	30.5926
$a_1 - b_1$	-0.54384
a_2	-68.89
$a_3 - b_2$	-0.81068
$a_4 - b_3$	38.84428
b_4	0.35175

表6 式(16)中参数的最小二乘法计算值及其标准误差和拟合标准偏差

参 数	计 算 值	± 标 准 误 差
c_0	-16.78139	±1.33
c_1	3.76401×10^{-2}	±0.18 × 10 ⁻²
c_2	0.77786	±0.14
c_3	0.67456	±0.16

拟合的标准偏差=0.25196

表6中列出了用最小二乘法计算的式(16)中的参数“C”的计算值,及其标准误差和拟合的标准偏差的计算值。该式对湿法氧化的最大误差只有61%。现在我们还没有对(16)的形式进行理论的或机理上的解释。

今后的研究计划

本报告包括的是1988年12月31日以前六个月内作的研究工作,其中计算工作有的是在1988年12月31日以前做的,有的是在1989年1月做的。

在1989年1月,对我们的装置作了些小改进,并准备进一步测定沥青的湿法氧化速度。目前,进一步测定的条件已经初步选定,而且仍在反复推敲,目的是检查本报告中提出的各种速度方程的有效性,以便最终得出沥青湿法氧化的数学模型。

我们的目的在于,利用本报告的实验结果和后面几个月将得出的结果作为“低温”下湿法氧化的化学模型的基础。在“低温”氧化时氧化速度对湿法燃烧过程的操作是重要的。一些新的实验已经作了规划,目的是得出这样一种机理模型并检验按此方向提出的各种探索性模型。

关于湿法氧化的全部研究以及以前关于干法氧化的大部分研究,都是集中在氧化的初始速度。这些初始速度是对湿法和干法氧化过程的科学认识的重要基础,而且是对实际燃烧过程设计和操作所必须的知识。不过我们认识到,把实验室的结果与现场的过程相关联还需要知道已经部分氧化过的沥青的氧化速度,同时也要有关于部分氧化过的沥青的知识(尤其是流体流动和界面性质)。所以我们正要开始对部分氧化过的沥青的这些性质进行探索性的研究,准备在1989年中以后对部分氧化过的沥青进行系统的研究。

参 考 文 献

- [1] T.C.Boberg, Thermal Methods of Oil Recovery, An Exxon Monograph, John Wiley and Sons Inc, New York (1987).
- [2] D.N.Dietz; J.Weijdem, J.Pet.Tech., (1968)411.
- [3] A.M.Garon; R.J.Wygal Jr., Soc.Pet.Eng.J., (1974)537.
- [4] F.W.Smith; T.K.Perkins, J.Can.Pet.Tech., (1973)44.
- [5] C.Joseph; W.H.Pusch, J.Pet.Tech., (1980)1523.
- [6] Z.-I.Zhang; L.Barta; L.C.Hepler, AOSTRA J.Research (1987)3, 249.
More experimental details have been included in several reports to